

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AR

(11)Publication number : 05-021067  
 (43)Date of publication of application : 29.01.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
 H01M 4/02  
 H01M 10/40

(21)Application number : 03-198829

(71)Applicant : NIPPON TELEGR &amp; TELEPH CORP &lt;NTT&gt;

(22)Date of filing : 12.07.1991

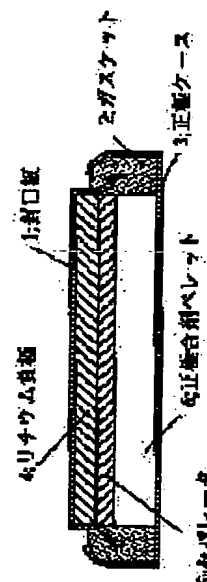
(72)Inventor : OKADA SHIGETO  
 OTSUKA HIDEAKI  
 SHIBATA MASASHI  
 ARAI SO  
 ICHIMURA MASAHIRO  
 YAMAKI JUNICHI

## (54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a small type nonaqueous electrolytic battery, the discharging characteristic of which in a 4V region is good and the cycle capacity is not reduced, and which has excellent charging/discharging characteristic.

CONSTITUTION: A material expressed as  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  is used for a positive electrode active material (positive electrode piled pellet 6), while an alkaline metal or its compound is used for a negative electrode active material 4. A material, which is chemically stable to the positive electrode active material as well as the negative electrode active material, and which can move so as to generate electrochemical reaction between alkaline metal ions and the positive electrode active material or the negative electrode active material, is used for an electrolytic material. A small type lithium battery of large reversible capacity and high energy density can thus be formed, and this nonaqueous electrolytic battery can be utilized in various fields such as coin type battery.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.11.1995  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 24.11.1998  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-21067

(43)公開日 平成5年(1993)1月29日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40

識別記号

庁内整理番号

8520-4K  
C 8939-4K  
Z 8939-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 17 頁)

(21)出願番号 特願平3-198829

(22)出願日 平成3年(1991)7月12日

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72)発明者 岡田 重人

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 大塚 秀昭

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 柴田 昌司

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(74)代理人 弁理士 雨宮 正季

最終頁に続く

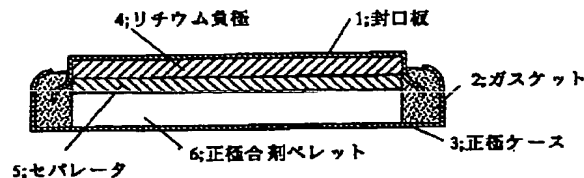
(54)【発明の名称】 非水電解質電池

(57)【要約】

【目的】 4V領域での放電特性が良好でサイクル容量が減少しない小型で充放電特性に優れた電池特性を持つ非水電解液電池を提供する。

【構成】  $LiMn_{1-x}M'_xO_4$  で表される物質を正極活物質(正極合剤ペレット1)として含み、アルカリ金属またはその化合物を負極活物質4とし、前記正極活物質および前記負極活物質に対して化学的に安定であり、かつアルカリ金属イオンが前記正極活物質あるいは前記負極活物質に電気化学反応をするための移動を行ないうる物質を電解質物質とした。

【効果】 可逆容量の大きな小型高エネルギー密度のリチウム電池を構成することができ、本発明電池はコイン型電池など種々の分野に利用できるという利点を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{LiMn}_{2-x}\text{O}_4$  の Mn イオンを1価から6価の Mn 以外の元素 ( $\text{M}'$ ) イオンで置換添加し固溶させた組成式、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  で与えられるスピネル型複酸化物を正極活物質とし、アルカリ金属またはその化合物を負極活物質とし、前記正極活物質および、前記負極活物質に対して化学的に安定であり、かつアルカリ金属イオンが前記正極活物質あるいは前記負極活物質と電気化学反応をするための移動を行ない得る物質を電解質物質としたことを特徴とする非水電解質電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池、さらに詳細には充放電可能な非水電解質二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関わり、電池の充放電容量の増加を目指すものである。

## 【0002】

【従来技術および問題点】リチウムなどのアルカリ金属およびその合金や化合物を負極活物質とする非水電解液電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサージョンもしくはインターカレーション反応によって、その大放電容量と充電可逆性を両立させている。従来から、リチウムを負極活物質として用いる二次電池としては、リチウムに対しインターカレーションホストとなりうる五酸化バナジウムや二酸化マンガンなどの層状もしくはトンネル状酸化物を正極に用いた電池が提案されているが、電圧が低くその充放電エネルギー密度は充分とは言えなかった。最近、スピネル構造をした立方晶の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  にて、一旦4.5V付近まで初期充電してから放電すると、4Vで放電できることが報告され、高電圧正極として有望視されている(ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティ 1990年 137巻3号 769頁)。

【0003】しかし、この4V領域は放電の進行により  $\text{Li}/\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4 > 1.1$  以上の組成域に達すると、立方晶から正方晶に構造相転移を起こし、これに対応して放電電圧が2.8Vまで急低下してしまう。またこの立方晶は、4V領域での放電特性が悪く、わずか50サイクル足らずでそのサイクル容量は半減した。

## 【0004】

【発明の目的】そこで本発明の目的は上記現状の問題点を改良して、小型で充放電特性に優れた電池特性を持つ非水電解液電池を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、本発明非水電解質電池では組成式、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.7$ ) で表される物質を正極活物質として含み、アルカリ金属またはその化合物を負極活物質とし、前記正極活物質および前記負極活物質に対して化学的に安定であり、かつアルカリ金属イオンが前記

正極活物質あるいは前記負極活物質に電気化学反応をするための移動を行ないうる物質を電解質物質としたことを特徴としている。

【0006】一般にスピネルは、 $\text{AB}_2\text{O}_4$  の組成を持つ。ここでAは、酸素の四面体に囲まれた金属元素、Bは、酸素の八面体に囲まれた金属元素である。

【0007】本発明の正極活物質、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  は、マンガンスピネル酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  中の八面体サイトに位置するMnを低酸化数の他元素イオン  $\text{M}'$  で置換添加した三元系酸化物であり、より好ましくは  $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  を形成すべく用いられるドーバント  $\text{M}'$  は1価から3価の金属元素イオンである。 $\text{Mn}^{2+}$  の他元素イオンによる置換添加の結果、ヤンテラー不安定性を持つ  $\text{Mn}^{2+}$  イオンの存在比が減少し、立方晶スピネル構造がより広い組成範囲で安定化し、これにより充放電特性が向上したと考えられる。

【0008】上述のように本発明における正極活物質は、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  で示されるが、このような低酸化数の元素  $\text{M}'$  としては、たとえばAl、Sc、Fe、Ni、Co、Mg、V、Y、Zn、Ti、Sb、Cu、等の一種以上を挙げることができる。

【0009】さらにxは  $0 < x \leq 0.7$  の範囲であるのがよい。ドーバント量xが0.7を越えると、他の相が多く形成される恐れがあるからである。特に好ましくは  $0 < x \leq 0.5$ 、さらに好ましくは  $0 < x \leq 0.2$  である。

【0010】この正極活物質を用いて正極を形成するには、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  化合物粉末とポリテトラフルオロエチレンごとき結着剤粉末との混合物をニッケル、ステンレスなどの支持体上に圧着成形する。あるいは、かかる混合物粉末に導電性を付与するため熱分解黒鉛やアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これにさらにポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器に入れ、あるいは前述の混合物をニッケル、ステンレスなどの支持体に圧着成形するなどの手段によって形成される。

【0011】負極活物質であるリチウムは一般のリチウム電池のそれと同様にシート状として、またはそのシートをニッケル、ステンレスなどの導電体網に圧着して負極として形成される。また負極活物質としては、リチウム以外にリチウム合金やリチウム化合物、その他マグネシウム、カルシウム、ナトリウムなど、従来公知のものが使用できる。

【0012】電解質としては、例えばジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルフォルムアミドなどの有機溶媒に、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$  などのルイス酸を溶解した非水電解質溶液が使用

できる。

【0013】さらに、セパレータ、構造材料（電池ケース等）などの他の要素についても従来公知の各材料が使用でき、特に制限はない。

【0014】

【実施例】以下実施例によって本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製および測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス中で行なった。

【0015】

【実施例1】図1は本発明による電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1はステンレス製封口板、2はポリプロピレン製ガスケット、3はステンレス製正極ケース、4はリチウム負極、5はポリプロピレン製微孔製セパレータ、6は正極合剤ペレット示す。

【0016】正極活物質は、無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し、表1に記した各種の金属元素をMnに対する置換添加のドーパントとして、ドーパ量を $x=0.5$ に固定し、秤量混合のうえ、 $650^\circ\text{C}$ で6時間程度、大気中加熱後、さらに $850^\circ\text{C}$ で24時間焼成して得た三元系複酸化物結晶粉末を用いた。

【0017】得られた粉末試料のうち、例として、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ のX線回折図形を図2a～図4bに示す。

\*す。いずれのピークもASTMの各プロファイルとよく一致しており、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のメインピークが残存していることから少なくともこの組成までは無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネル構造を維持したまま、Mnが添加金属元素と固溶状態で置換されているのがわかる。

【0018】得られた $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ 結晶を導電剤（アセチレンブラック粉末）、結着剤（ポリテトラフルオロエチレン）と共に、70:25:5の重量比で混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6（厚さ0.5mm、直径17mm、200mg/cell）とした。まず、封口板1上に金属リチウム負極4を加圧配置したものをガスケット2の凹部に挿入し、金属リチウム負極4の上にセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液としてプロピレンカーボネート（PC）と2-ジメトキシエタン（DME）の等容積混合溶媒に $\text{LiClO}_4$ を溶解させた1規定溶液をそれぞれ適量注入して含浸させた後に、正極ケース3を被せてかしめることにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型電池を作製した。

【0019】このようにして作製した電池の0.5mA/cm<sup>2</sup>の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量を表1に示す。

【0020】

【表1】

生成物	化学反応式	初期充電後放電容量[mAh]		
		3.5V終止	2.5V終止	1V終止
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$	7.4	11.1	21.3
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Sc}_2\text{O}_3$	7.2	9.2	19.6
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Fe}_2\text{O}_3$	6.0	9.8	25.9
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Ni}_2\text{O}_3$	6.0	8.6	20.7
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Co}_2\text{O}_3$	5.2	7.2	30.4
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{MgO}$	4.4	7.8	21.5
$\text{LiMn}_{1.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{V}_2\text{O}_5$	4.4	6.8	19.1
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Y}_2\text{O}_3$	4.4	6.4	14.1
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{ZnO}$	4.0	6.0	14.3
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Ti}_2\text{O}_3$	3.8	6.8	19.9
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{Sb}_2\text{O}_3$	3.8	5.0	25.1
$\text{LiMn}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3 + 1.5\text{Mn}_2\text{O}_3 + 0.5\text{CuO}$	2.8	4.0	22.9

【0021】 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ の中では $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ が比較的4V高電圧部の放電容量が大きい系である。

【0022】

【実施例2】正極活物質は、無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し、 $\text{Fe}^{3+}$ をドーパントとして、 $x=0.05\sim0.7$ のドーパ量で下式のように秤量混合のうえ、 $650^\circ\text{C}$ で6時間程度、大気中加熱後、さらに $850^\circ\text{C}$ で24時間焼成して得た三元系複酸化物結晶粉末を用いた。

【0023】 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + (2-x)\text{Mn}_2\text{O}_3 + x\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 、スピネルに対する優位性は、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の大電流放電時に特に顕著である。

【0024】

【実施例3】正極活物質は、無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対しドーパ量を $x=0.01$ に固定し、各種の低酸化数金属元素をドーパントとして、秤量混合のうえ、 $650^\circ\text{C}$ で6時間程度、大気中加熱後、さらに $850^\circ\text{C}$ で24時間焼成して得た三元系複酸化物結晶粉末を用いた。

【0025】正極活物質に、以上のようにして合成した $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

【0026】一例として、このようにして作製した電池の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流密度での $3.5\text{V}$ 終止電圧までの放電曲線を図8a～図8dに示す。図8aは比較例の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の放電曲線であり、図8b～図8dはそれぞれ $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Fe}$ の $x=0.1$ における放電曲線である。

【0027】 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ と同様、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Sc}$ 添加の場合は特に放電容量、過電圧の点で無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネルに対し優位性が顕著であった。いずれの場合もこれらの低酸化数イオンの添加によりヤンテラー不安定性のある $\text{Mn}^{3+}$ の存在比が減少したことが特性向上につながったと考えられ、その他の低酸化数イオンの添加でも同様の効果が期待できる。またドーパ量は $\text{Fe}$ の場合と同様、 $0 < x \leq 0.5$ 、中でも $0 < x \leq 0.2$ の場合が特に好適である。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、可逆容量の大きな小型高エネルギー密度のリチウム電池を構成することができ、本発明電池はコイン型電池など種々の分野に利用できるという利点を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるコイン電池の構成例を示す断面図。

【図2a】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図2b】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図3a】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図3b】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図4a】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

$\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図4b】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図5a】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図5b】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図5c】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

10 【図5d】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図5e】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図5f】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ のX線回折図形。

【図6a】本発明の比較例である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

20 【図6b】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

【図6c】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

【図6d】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

【図7a】本発明の比較例である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

30 【図7b】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

【図7c】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

【図7d】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

【図8a】本発明の比較例である $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の充放電特性を示す特性図。

40 【図8b】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の放電特性を示す特性図。

【図8c】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の放電特性を示す特性図。

【図8d】本発明の一実施例である $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流時の放電特性を示す特性図。

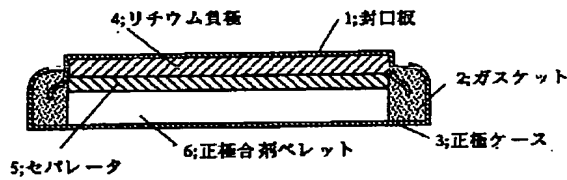
【符号の説明】

50 1 ステンレス製封口板

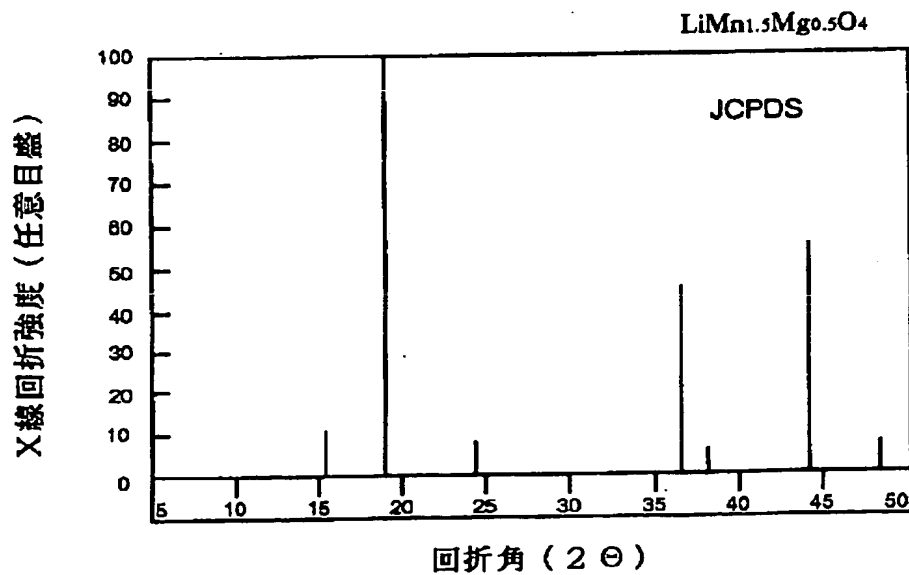
- 2 ポリプロピレン製ガスケット \* 5 ポリプロピレン製セパレータ  
 3 ステンレス製正極ケース 6 正極合剤ペレット  
 4 リチウム負極 \* 【表2】

生成物	初期充電後放電容量 [mAh]	
	0.5mA/cm <sup>2</sup>	3mA/cm <sup>2</sup>
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.8	8.3
LiMn <sub>1.95</sub> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	11.9	11.5
LiMn <sub>1.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> O <sub>4</sub>	11.9	11.7
LiMn <sub>1.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	11.7	10.6
LiMn <sub>1.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> O <sub>4</sub>	9.6	9.3
LiMn <sub>1.6</sub> Fe <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	8.2	7.7
LiMn <sub>1.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	6.0	4.8
LiMn <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>4</sub>	2.0	1.5

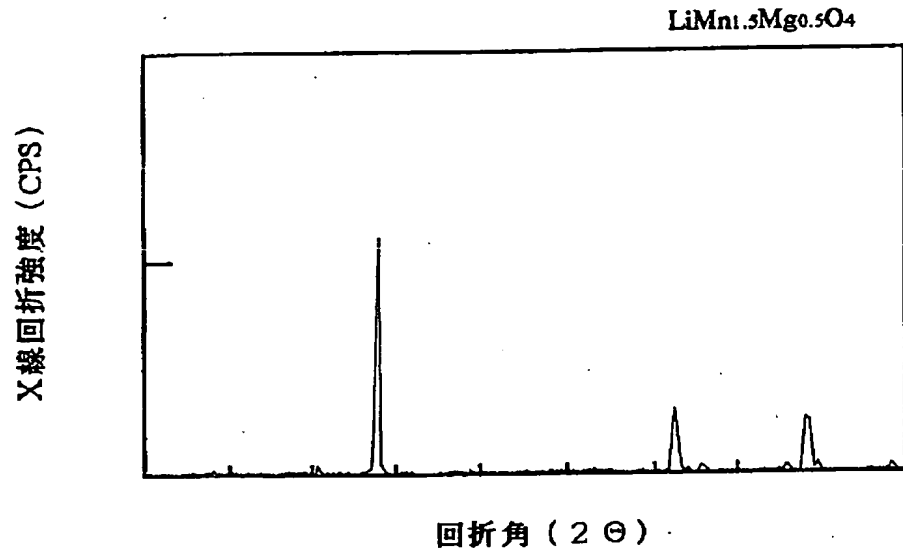
【図1】



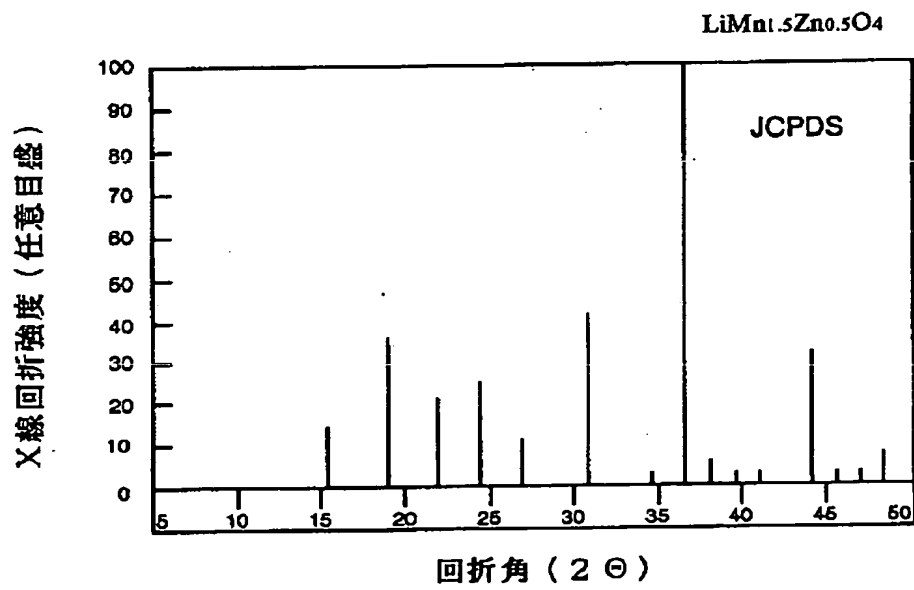
【図2a】



〔図2b〕

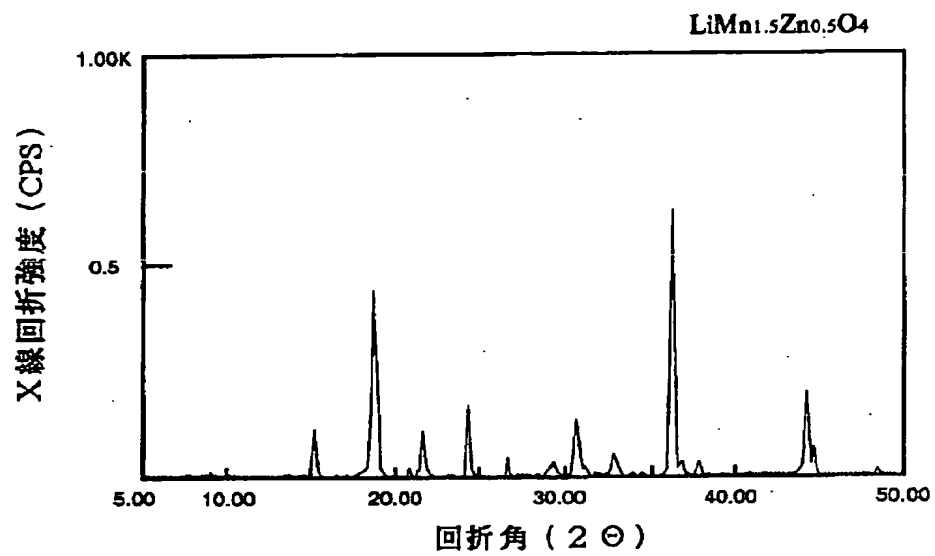


〔図3a〕

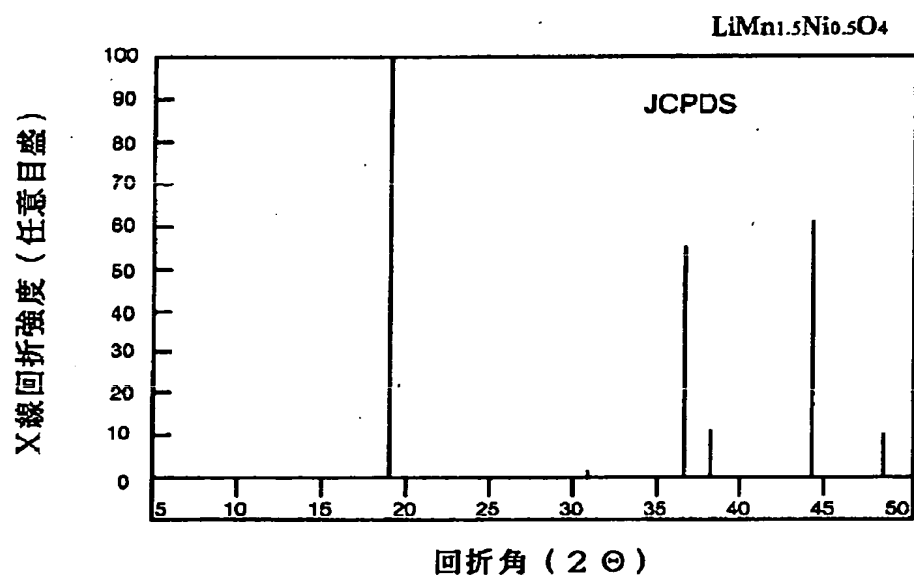




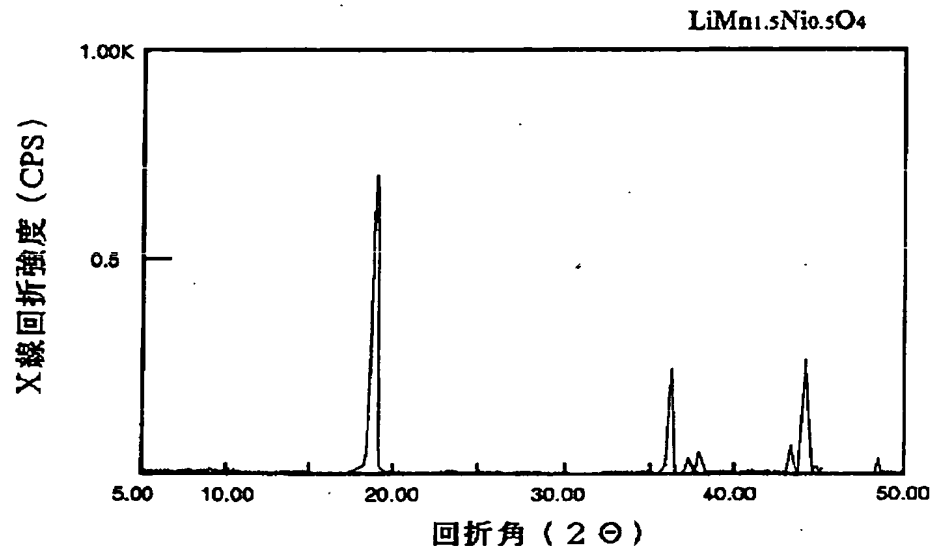
【図3b】



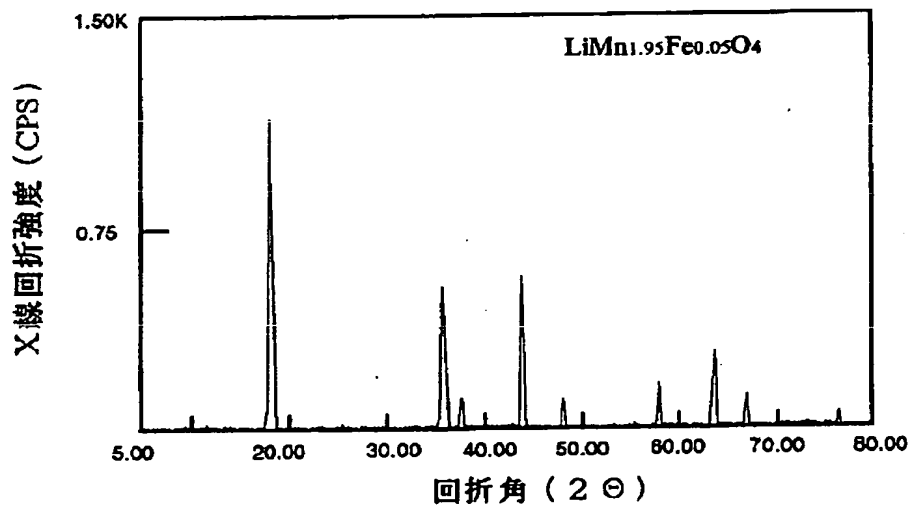
【図4a】



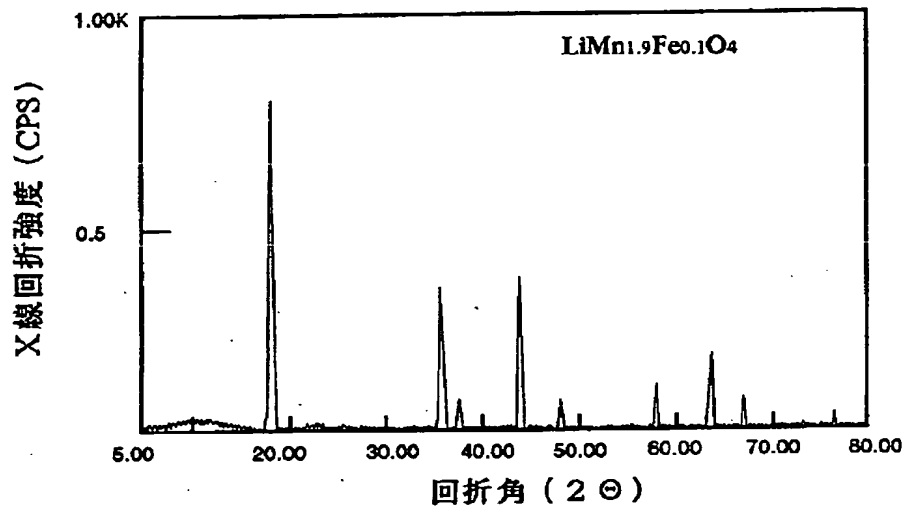
【図4b】



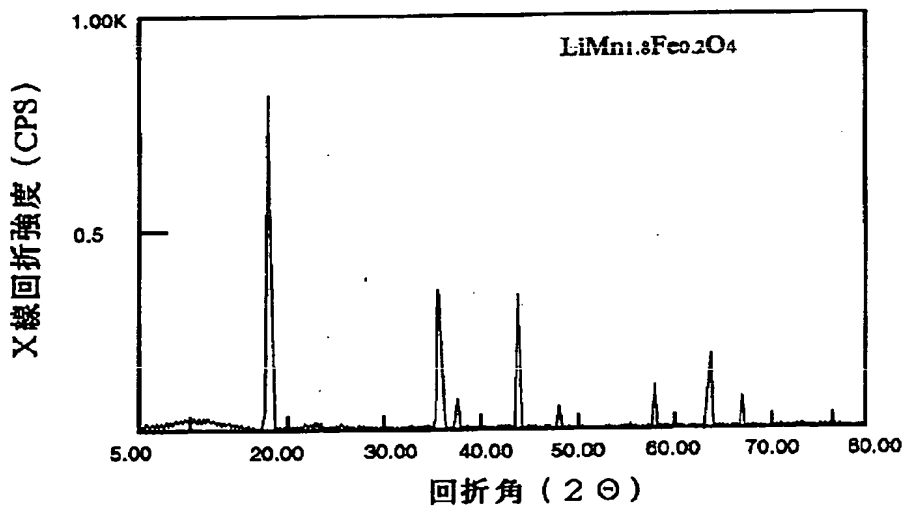
【図5a】



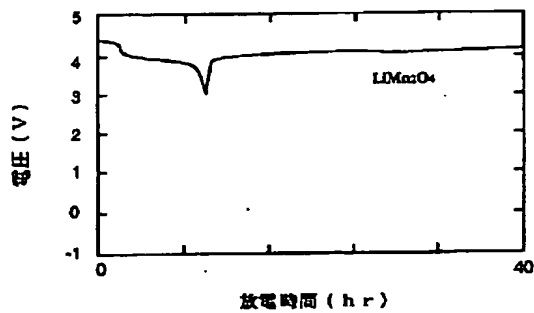
【図5b】



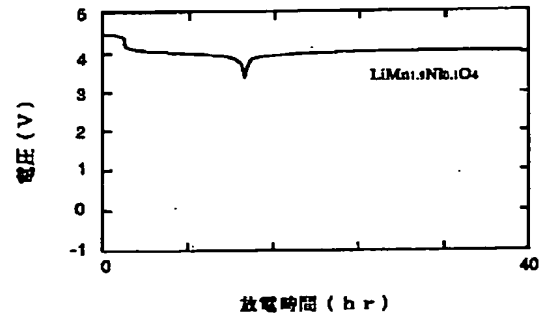
【図5c】



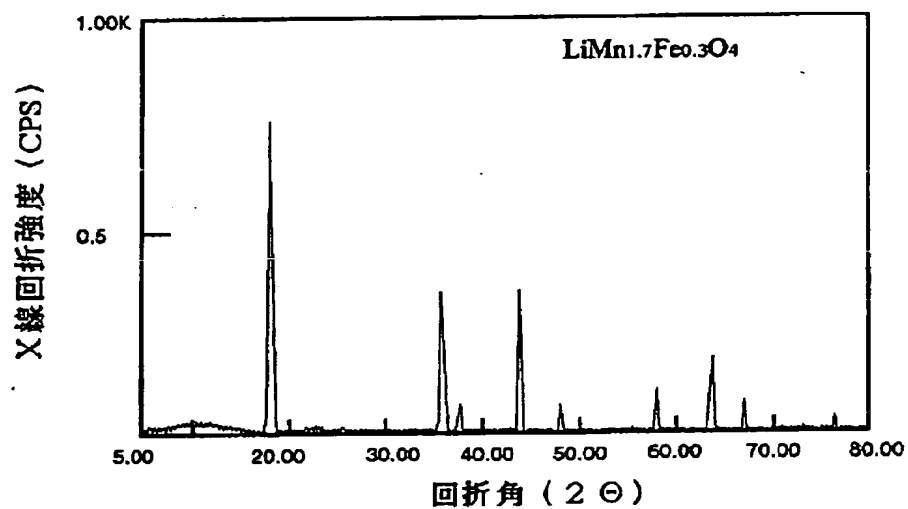
【図8a】



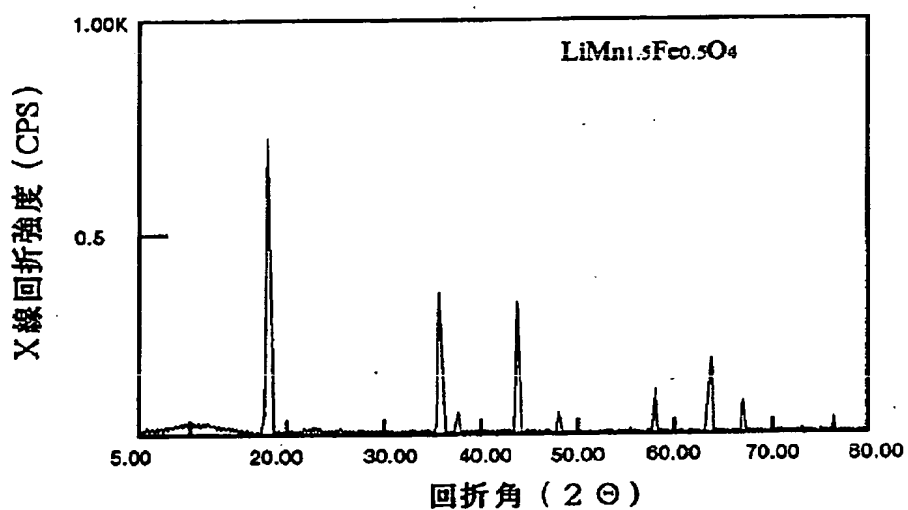
【図8b】



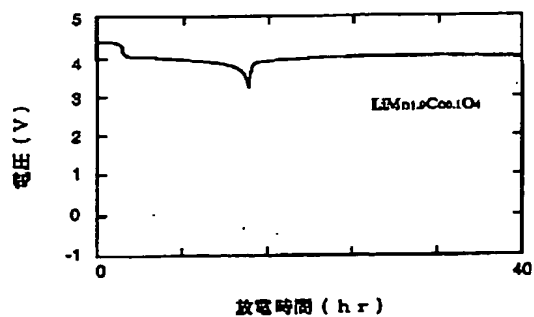
【図5d】



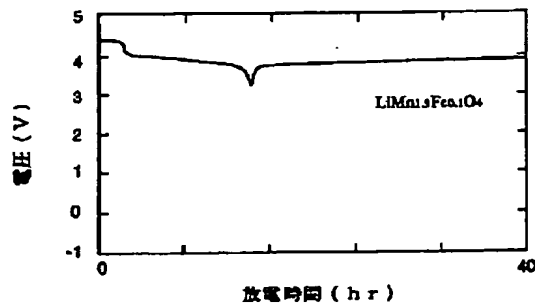
【図5e】



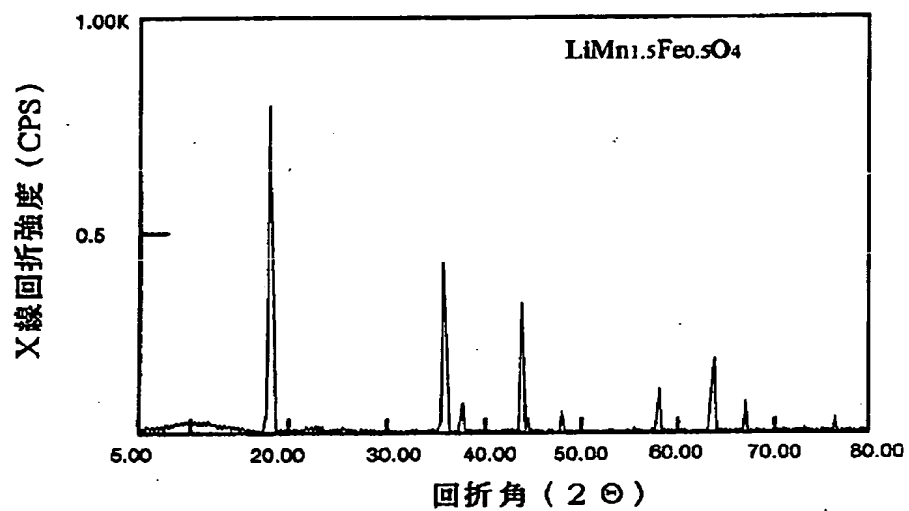
【図8c】



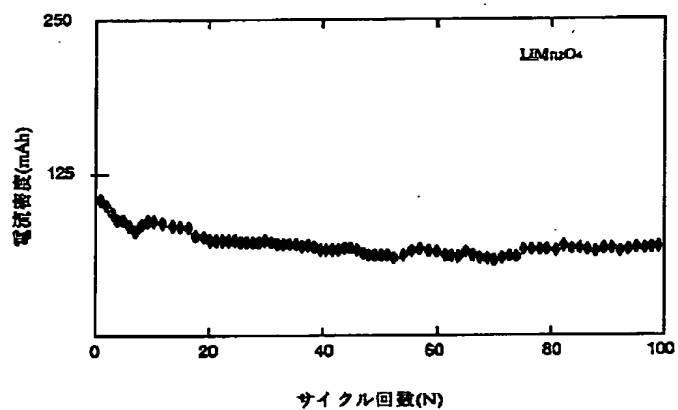
【図8d】



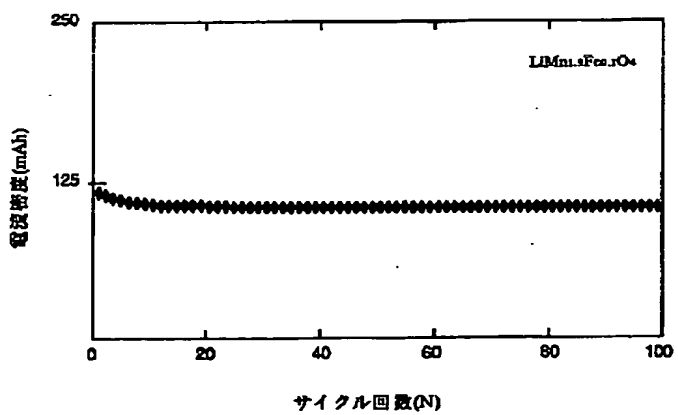
【図5f】



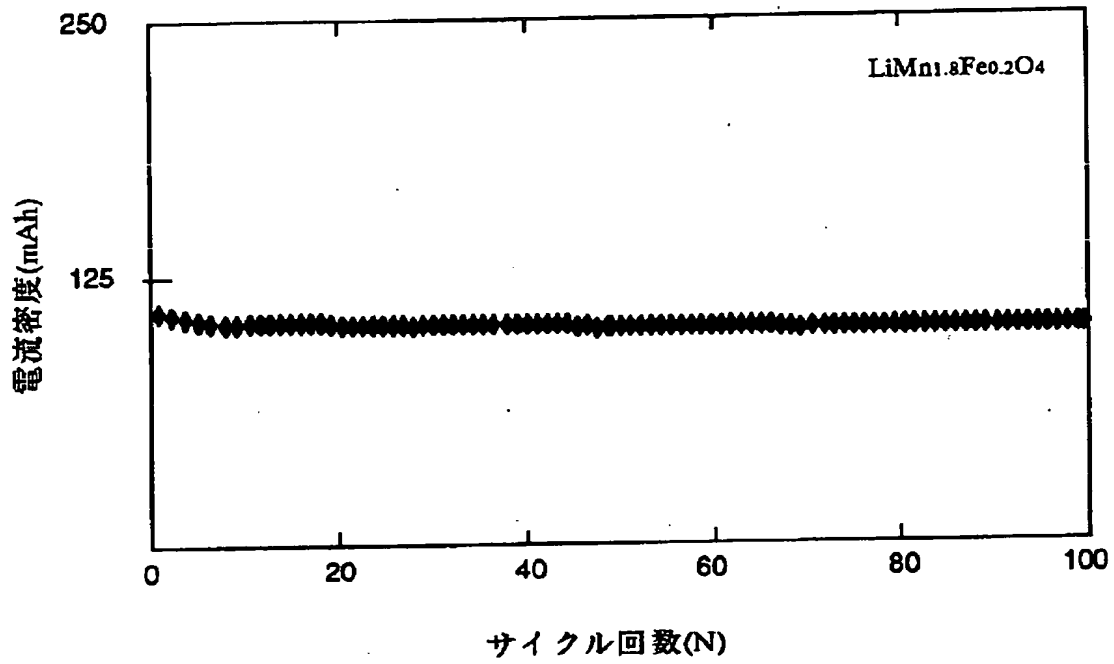
【図6a】



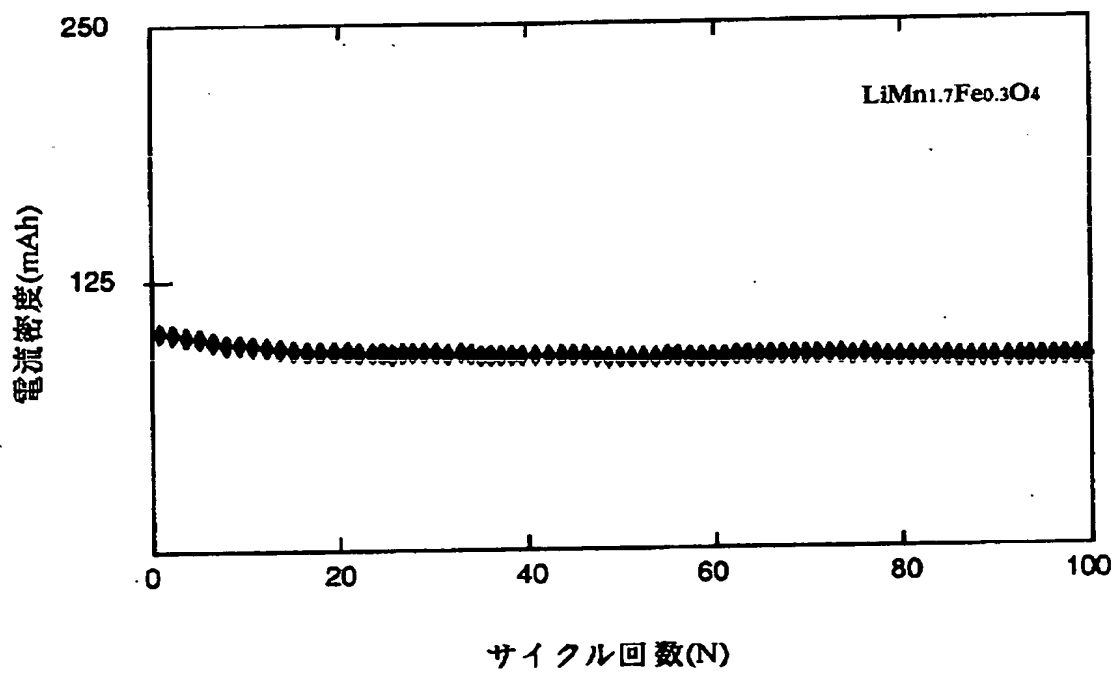
【図6b】



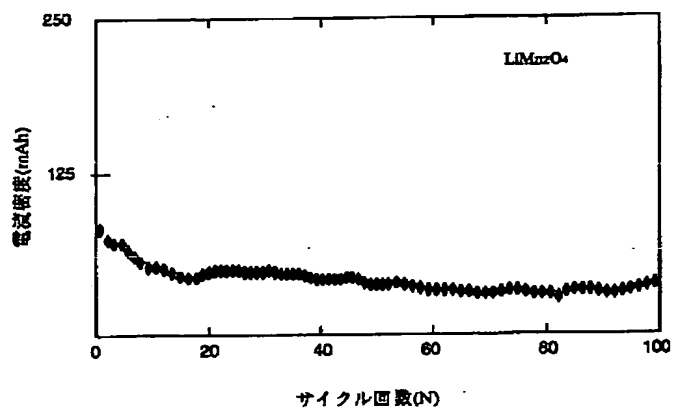
【図6c】



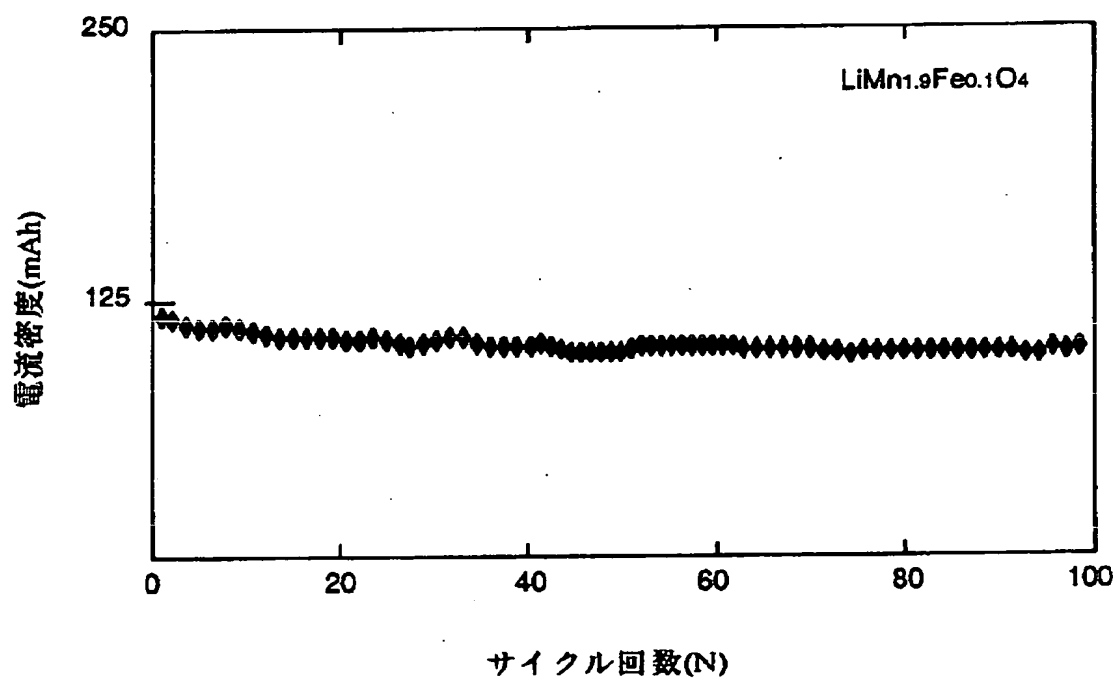
【図6d】



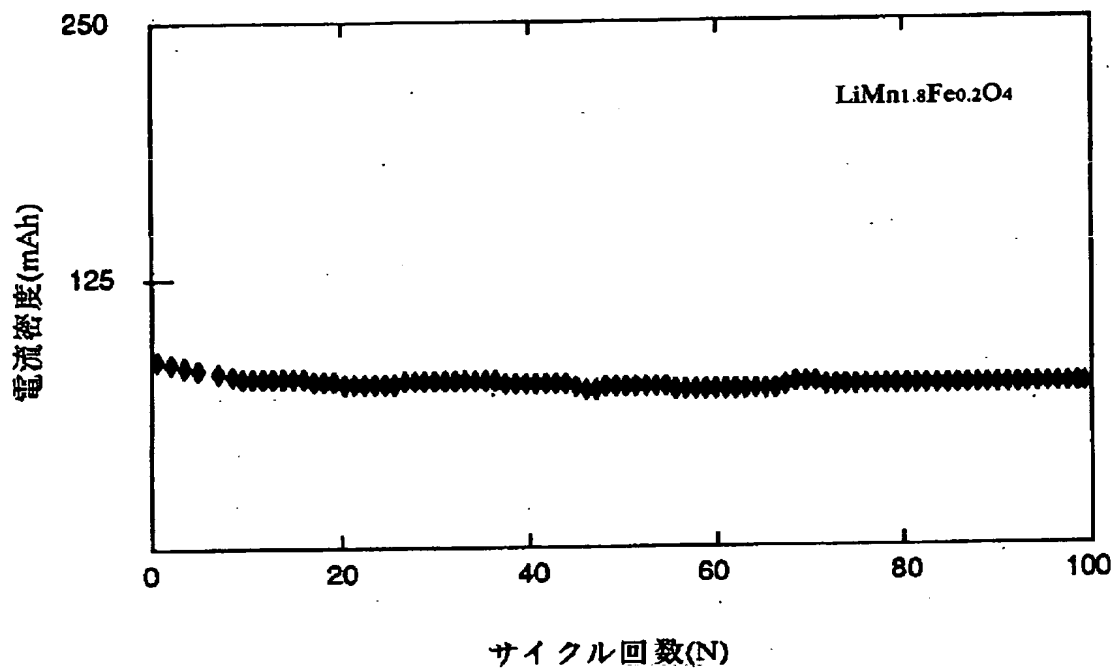
【図7 a】



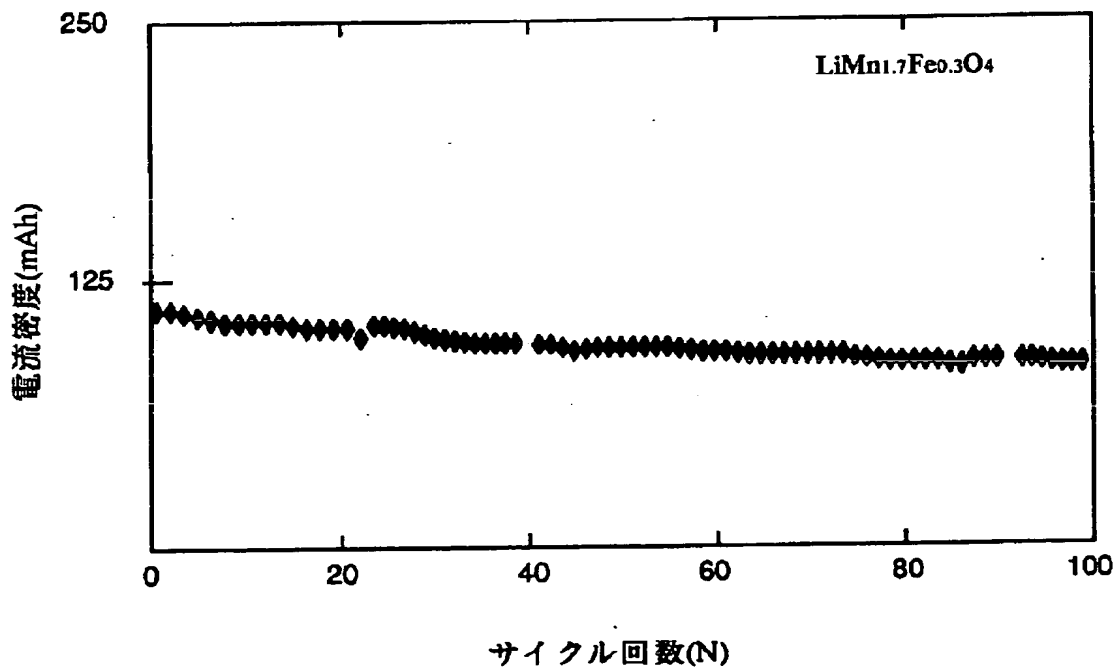
【図7 b】



【図7c】



【図7d】





## 【手続補正書】

【提出日】平成3年8月23日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の詳細な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水電解質電池、さらに詳細には充放電可能な非水電解質二次電池に関し、特に正極活物質の改良に関わり、電池の充放電容量の増加を目指すものである。

【0002】

【従来技術および問題点】リチウムなどのアルカリ金属およびその合金や化合物を負極活物質とする非水電解液電池は、負極金属イオンの正極活物質へのインサクションもしくはインターカレーション反応によって、その大放電容量と充電可逆性を両立させている。従来から、リチウムを負極活物質として用いる二次電池としては、リチウムに対しインターカレーションホストとなりうる五酸化バナジウムや二酸化マンガンなどの層状もしくはトンネル状酸化物を正極に用いた電池が提案されているが、電圧が低くその充放電エネルギー密度は充分とは言えなかった。最近、スピネル構造をした立方晶の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ にて、一旦4.5V付近まで初期充電してから放電すると、4Vで放電できることが報告され、高電圧正極として有望視されている（ジャーナル オブ エレクトロケミカル ソサエティ 1990年 137巻3号 769頁）。

【0003】しかし、この4V領域は放電の進行により $\text{Li}/\text{Mn}_2\text{O}_4 > 1.1$ 以上の組成域に達すると、立方晶から正方晶に構造相転移を起こし、これに対応して放電電圧が2.8Vまで急低下してしまう。またこの立方晶は、4V領域での放電特性が悪く、わずか50サイクル足らずでそのサイクル容量は半減した。

【0004】

【発明の目的】そこで本発明の目的は上記現状の問題点を改良して、小型で充放電特性に優れた電池特性を持つ非水電解液電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために、本発明非水電解質電池では組成式、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 0.7$ ) で表される物質を正極活物質として含み、アルカリ金属またはその化合物を負極活物質とし、前記正極活物質および前記負極活物質に対して化学的に安定であり、かつアルカリ金属イオンが前記正極活物質あるいは前記負極活物質に電気化学反応をするための移動を行ないうる物質を電解質物質としたことを特徴としている。

【0006】一般にスピネルは、 $\text{AB}_2\text{O}_4$ の組成を持つ。ここでAは、酸素の四面体に囲まれた金属元素、Bは、酸素の八面体に囲まれた金属元素である。

【0007】本発明の正極活物質、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ は、マンガンスピネル酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中の八面体サイトに位置するMnを低酸化数の他元素イオン $\text{M}'$ で置換添加した三元系酸化物であり、より好ましくは $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ を形成すべく用いられるドーバント $\text{M}'$ は1価から3価の金属元素イオンである。 $\text{Mn}^{3+}$ の他元素イオンによる置換添加の結果、ヤンテラー不安定性を持つ $\text{Mn}^{3+}$ イオンの存在比が減少し、立方晶スピネル構造がより広い組成範囲で安定化し、これにより充放電特性が向上したと考えられる。

【0008】上述のように本発明における正極活物質は、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ で示されるが、このような低酸化数の元素 $\text{M}'$ としては、たとえばAl、Sc、Fe、Ni、Co、Mg、V、Y、Zn、Ti、Sb、Cu、等の一種以上を挙げることができる。

【0009】さらにxは $0 < x \leq 0.7$ の範囲であるのがよい。ドーパ量xが0.7を越えると、他の相が多く形成される恐れがあるからである。特に好ましくは $0 < x \leq 0.5$ 、さらに好ましくは $0 < x \leq 0.2$ である。

【0010】この正極活物質を用いて正極を形成するには、 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ 化合物粉末とポリテトラフルオロエチレンごとき結着剤粉末との混合物をニッケル、ステンレスなどの支持体上に圧着成形する。あるいは、かかる混合物粉末に導電性を付与するため熱分解黒鉛やアセチレンブラックのような導電性粉末を混合し、これにさらにポリテトラフルオロエチレンのような結着剤粉末を所要に応じて加え、この混合物を金属容器に入れ、あるいは前述の混合物をニッケル、ステンレスなどの支持体に圧着成形するなどの手段によって形成される。

【0011】負極活物質であるリチウムは一般のリチウム電池のそれと同様にシート状として、またはそのシートをニッケル、ステンレスなどの導電体網に圧着して負極として形成される。また負極活物質としては、リチウム以外にリチウム合金やリチウム化合物、その他マグネシウム、カルシウム、ナトリウムなど、従来公知のものが使用できる。

【0012】電解質としては、例えばジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレンカーボネート、メチルホルメート、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、ブチロラクトン、ジメチルフォルムアミドなどの有機溶媒に、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ などのルイス酸を溶解した非水電解質溶液が使用できる。

【0013】さらに、セパレータ、構造材料（電池ケー

ス等)などの他の要素についても従来公知の各材料が使用でき、特に制限はない。

【0014】

【実施例】以下実施例によって本発明の方法をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。なお、実施例において電池の作製および測定はアルゴン雰囲気下のドライボックス中で行なった。

【0015】

【実施例1】図1は本発明による電池の一具体例であるコイン型電池の断面図であり、図中1はステンレス製封口板、2はポリプロピレン製ガスケット、3はステンレス製正極ケース、4はリチウム負極、5はポリプロピレン製微孔製セパレータ、6は正極合剤ペレット示す。

【0016】正極活物質は、無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し、表1に記した各種の金属元素をMnに対する置換添加のドーパントとして、ドーブ量を $x=0.5$ に固定し、秤量混合のうえ、 $650^\circ\text{C}$ で6時間程度、大気中加熱後、さらに $850^\circ\text{C}$ で24時間焼成して得た三元系複酸化物結晶粉末を用いた。

【0017】得られた粉末試料のうち、例として、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ のX線回折図形を図2a～図4bに示す。いずれのピークもASTMの各プロファイルとよく一致しており、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のメインピークが残存していることから少なくともこの組成までは無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネル構造を維持したまま、Mnが添加金属元素と固溶状態で置換されているのがわかる。

【0018】得られた $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ 結晶を導電剤(アセチレンブラック粉末)、結着剤(ポリテトラフルオロエチレン)と共に、70:25:5の重量比で混合の上、ロール成形し、正極合剤ペレット6(厚さ0.5mm、直径17mm、200mg/cell)とした。まず、封口板1上に金属リチウム負極4を加圧配置したものをガスケット2の凹部に挿入し、金属リチウム負極4の上にセパレータ5、正極合剤ペレット6をこの順序に配置し、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)と2-ジメトキシエタン(DME)の等容積混合溶媒に $\text{LiClO}_4$ を溶解させた1規定溶液をそれぞれ適量注入して含浸させた後に、正極ケース3を被せてかしめることにより、厚さ2mm、直径23mmのコイン型電池を作製した。

【0019】このようにして作製した電池の $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電電流密度での各終止電圧までのセル放電容量を表1に示す。

【0020】

【表1】

【0021】 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ の中では $\text{LiMn}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Co}$

$_x\text{O}_4$ が比較的4V高電圧部の放電容量が大きい系である。

【0022】

【実施例2】正極活物質は、無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対し、 $\text{Fe}^{2+}$ をドーパントとして、 $x=0.05\sim0.7$ のドーブ量で下式のように秤量混合のうえ、 $650^\circ\text{C}$ で6時間程度、大気中加熱後、さらに $850^\circ\text{C}$ で24時間焼成して得た三元系複酸化物結晶粉末を用いた。

【0023】 $\text{Li}_2\text{CO}_3 + (2-x)\text{Mn}_2\text{O}_3 + x\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4 + \text{CO}_2\uparrow$

【0024】得られた粉末試料のうち、例として、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_4$ のX線回折図形を図5a～図5fに示す。いずれのピークも $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のメインピークが残存していることから少なくとも $x=0.7$ の組成までは無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネル構造を維持したまま、Mnが添加金属元素と固溶状態で置換されているのがわかる。

【0025】正極活物質に、以上のようにして合成した $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作成した。

【0026】このようにして作製した電池の $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ および、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の放電電流密度での3.5V終止電圧までのセル放電容量を表2に、また、その充放電サイクル特性をそれぞれ図6a～図6d、図7a～図7dに示す。なお、 $x$ を0、0.1、0.2、0.3とした。図6aおよび図7aおよび表2の最初の試料は $x=0$ 、すなわち比較例である。

【0027】

【表2】

【0028】図6aから図6d、図7aから図7dおよび、表2の結果から $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ の中では、ドーブ量は $0 < x \leq 0.2$ のものが特に放電容量、サイクル寿命の点で好適であることがわかる。また、無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネルに対する優位性は、 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ の大電流放電時に特に顕著である。

【0029】

【実施例3】正極活物質は、無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対しドーブ量を $x=0.01$ に固定し、各種の低酸化数金属元素をドーパントとして、秤量混合のうえ、 $650^\circ\text{C}$ で6時間程度、大気中加熱後、さらに $850^\circ\text{C}$ で24時間焼成して得た三元系複酸化物結晶粉末を用いた。

【0030】正極活物質に、以上のようにして合成した $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}'_x\text{O}_4$ を用いる以外は、実施例1と同様にしてリチウム電池を作製した。

【0031】一例として、このようにして作製した電池の $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 放電電流密度での3.5V終止電圧までの放電曲線を図8a～図8dに示す。図8aは比較例の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の放電曲線であり、図8b～図8dはそ

れぞれNi、Co、Feの $x=0.1$ における放電曲線である。

【0032】 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ と同様、Co、Ni、Al、Mg、Sc添加の場合は特に放電容量、過電圧の点で無置換の $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ スピネルに対し優位性が顕著であった。いずれの場合もこれらの低酸化数イオンの添加によりヤンテラー不安定性のある $\text{Mn}^{3+}$ の存在比が減少したことが特性向上につながったと考えられ、そ\*

\*の他の低酸化数イオンの添加でも同様の効果が期待できる。またドープ量はFeの場合と同様、 $0 < x \leq 0.5$ 、中でも $0 < x \leq 0.2$ の場合が特に好適である。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、可逆容量の大きな小型高エネルギー密度のリチウム電池を構成することができ、本発明電池はコイン型電池など種々の分野に利用できるという利点を有する。

---

フロントページの続き

(72)発明者 荒井 創  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 市村 雅弘  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内

(72)発明者 山木 準一  
東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日  
本電信電話株式会社内